

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 887 386 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
30.12.1998 Patentblatt 1998/53

(51) Int Cl.⁶: **C09B 62/513, D06P 1/384**

(21) Anmeldenummer: **98810547.4**

(22) Anmeldetag: **16.06.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

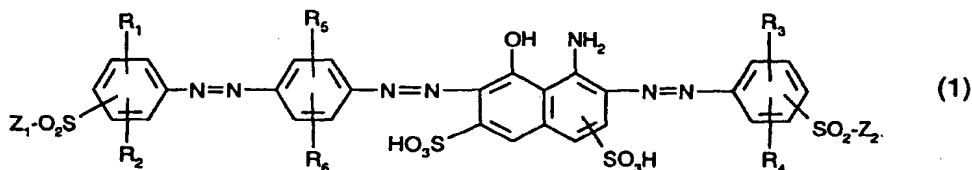
(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• **Ruhlmann, Edmond**
68300 Saint-Louis (FR)
• **Tzikas, Athanassios**
4133 Pratteln (CH)
• **Klier, Herbert**
79588 Efringen-Kirchen (DE)

(30) Priorität: **24.06.1997 CH 1529/97**
27.10.1997 CH 2486/97

(54) **Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien und neue Reaktivfarbstoffe**

(57) Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin

R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Sulfo, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,
R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy und
Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander Vinyl oder den Rest -CH₂-CH₂-U bedeuten und
U eine Abgangsgruppe ist.

EP 0 887 386 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffen sowie neue Reaktivfarbstoffe.

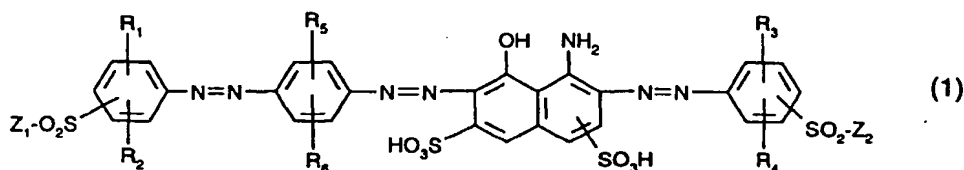
Die Praxis des Färbens und Bedruckens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und Drucke und die Wirtschaftlichkeit des Färbe- bzw. Druckprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren, welche verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Applikation sowie der erhaltenen Färbungen bzw. Drucke aufweisen.

Für das Färben bzw. Bedrucken werden heute Verfahren gefordert, worin die Reaktivfarbstoffe eine ausreichende Substantivität haben und zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Die Färbungen und Drucke sollten ferner eine gute färberische Ausbeute und hohe Fixiergrade aufweisen. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Verfahren für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Die neuen Verfahren sollten sich vor allem durch hohe Fixerausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten der Reaktivfarbstoffe auszeichnen, und ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein. Sie sollten ferner Färbungen und Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit dem weiter unten definierten Verfahren die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy und Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Vinyl oder den Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeuten und U eine Abgangsgruppe ist.

In den Reaktivfarbstoffen der Formel (1) vorhandene Sulfogruppen können generell sowohl als freie Säure ($-SO_3H$) als auch in einer beliebigen Salzform, z.B. als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz oder als Salz eines organischenamins wie etwa dem Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumsalz, dem Salz des Triethanolamins oder dem Mischsalz zweier oder mehrerer verschiedener Kationen, z.B. als Na/Li -, Na/NH_4 - oder $Na/Li/NH_4$ -Mischsalz, vorliegen.

Als C_1 - C_4 -Alkyl kommen für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C_1 - C_4 -Alkoxy kommen für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 z.B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Isobutoxy, insbesondere Methoxy, in Betracht. Die Reste R_5 und R_6 können in der Bedeutung als C_1 - C_4 -Alkoxy unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy oder Äthoxy, Hydroxy oder insbesondere Sulfato substituiert sein. Als Beispiele für solche Reste seien $-O-CH_2CH_2-OH$ sowie $-O-CH_2CH_2-OSO_3H$ genannt.

Als C_2 - C_4 -Alkanoylamino kommt für R_5 und R_6 insbesondere Acetylamino oder Propionylamino, vorzugsweise Acetylamino, in Betracht.

Als Halogen kommen für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 und R_6 Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor, in Betracht.

Bedeutet Z_1 und Z_2 einen Rest $-CH_2-CH_2-U$, so kann es sich bei der Abgangsgruppe U z.B. um $-Cl$, $-Br$, $-F$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OPO_3H_2$, $-OCO-C_6H_5$, $-OSO_2-C_1-C_4$ -Alkyl oder $-OSO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$ handeln. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel $-Cl$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OCO-C_6H_5$ oder $-OPO_3H_2$, insbesondere $-Cl$, $-OSO_3H$ oder $-OCO-CH_3$ und besonders bevorzugt $-Cl$ oder $-OSO_3H$. Ganz besonders bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel $-OSO_3H$.

Z_1 und Z_2 bedeuten unabhängig voneinander je bevorzugt Vinyl, β -Chlorethyl, β -Sulfatoethyl, β -Thiosulfatoethyl,

β -Acetoxyethyl oder β -Phosphatoethyl und besonders bevorzugt Vinyl oder insbesondere β -Sulfatoethyl. Die Reste Z_1 und Z_2 können verschieden oder gleich sein und sind bevorzugt gleich.

Die Reste der Formeln $-\text{SO}_2-\text{Z}_1$ und $-\text{SO}_2-\text{Z}_2$ sind in den Reaktivfarbstoffen der obigen Formel (1) bevorzugt in para-Stellung, relativ zur Azobrücke, gebunden.

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander Wasserstoff, Sulfo oder C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Wasserstoff oder Sulfo. Für R_1 ist die Bedeutung als Sulfo von besonderem Interesse.

Besonders bevorzugt ist R_1 Wasserstoff oder Sulfo und R_2 , R_3 und R_4 sind Wasserstoff. Ganz besonders bevorzugt ist R_1 Sulfo und R_2 , R_3 und R_4 sind Wasserstoff.

R_5 und R_6 sind bevorzugt unabhängig voneinander Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy.

Besonders bevorzugt sind R_5 und R_6 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy.

R_5 ist vorzugsweise gegebenenfalls im Alkylteil durch Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy oder ein Rest der Formel $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$.

R_6 ist vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl.

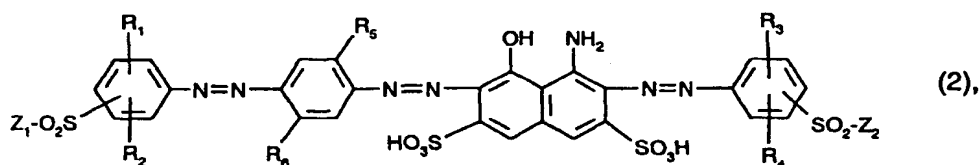
Bevorzugt sind als Reaktivfarbstoffe der Formel (1) solche, worin

R_1 Wasserstoff oder Sulfo ist, R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff sind,

R_5 gegebenenfalls im Alkylteil durch Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy,

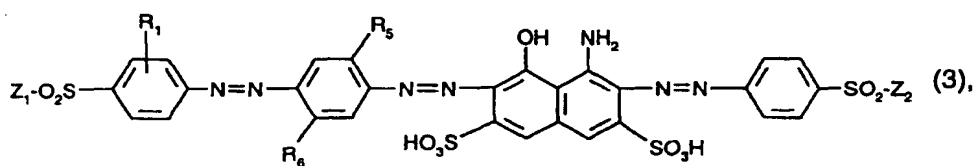
R_6 C_1 - C_4 -Alkyl, Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Vinyl oder insbesondere den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ bedeuten und U ein Rest der Formel $-\text{OSO}_3\text{H}$ ist.

Besonders bevorzugt sind als Reaktivfarbstoffe der Formel (1) solche der Formel



wobei für R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , Z_1 und Z_2 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ganz besonders bevorzugt sind als Reaktivfarbstoffe der Formel (1) solche der Formel



wobei für R_1 , R_5 , R_6 , Z_1 und Z_2 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Bevorzugt bedeuten hierbei R_1 Wasserstoff oder Sulfo, R_5 gegebenenfalls im Alkylteil durch Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, R_6 C_1 - C_4 -Alkyl, Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Vinyl oder insbesondere den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ und U die Gruppe der Formel $-\text{OSO}_3\text{H}$. Vorzugsweise ist R_5 Methoxy oder der Rest $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ und R_6 Methyl.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien aller Art. Solche cellulosehaltige Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Baumwolle.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können die üblichen Färbe- bzw. Druckverfahren verwendet werden. Die Färbeflotten oder Druckpasten können ausser Wasser und den Farbstoffen weitere Zusätze, beispielsweise Netzmittel,

Antischaummittel, Egalisiermittel oder die Eigenschaft des Textilmaterials beeinflussende Mittel, wie z.B. Weichmachungsmittel, Zusätze zum Flammfestausrüsten oder schmutz-, wasser- und ölabweisende Mittel sowie wasserenthärtende Mittel und natürliche oder synthetische Verdicker, wie z.B. Alginat und Celluloseäther, enthalten.

Für das erfindungsgemässe Verfahren können die Mengen, in denen die Reaktivfarbstoffe in den Färbebädern verwendet werden, je nach der gewünschten Farbtiefe schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,01 bis 6 Gewichtsprozent, bezogen auf das Färbegut, als vorteilhaft erwiesen.

Bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren ist das Färben, insbesondere das Färben nach dem Ausziehverfahren oder vorzugsweise dem Foulard-Färbeverfahren.

Gemäss dem Ausziehverfahren erfolgt das Färben in der Regel in wässrigem Medium, bei einem Flottenverhältnis von beispielsweise 1:2 bis 1:60, insbesondere einem Flottenverhältnis von 1:5 bis 1:20, und einer Temperatur von 20 bis 105°C, insbesondere 40 bis 90°C, und vorzugsweise 40 bis 80°C.

Gemäss dem Foulard-Färbeverfahren wird die Ware in der Regel mit wässrigen, gegebenenfalls salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert. Die Flottenaufnahme beträgt hierbei z.B. 20 bis 150%, insbesondere 40 bis 120% und vorzugsweise 50 bis 100%, bezogen auf das Gewicht des zu färbenden Fasermaterials. Gegebenenfalls enthält die Flotte bereits Fixieralkali, oder das Fasermaterial wird nach der Imprägnierung mit Fixieralkali behandelt. Als Alkali kommen z.B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Borax, wässriges Ammoniak, Natriumtrichloracetat, Natriumformiat oder eine Mischung aus Wasserglas und einer wässrigen Natriumcarbonatlösung in Betracht. Bevorzugt sind hierbei Alkalihydroxid und/oder Alkalicarbonat, insbesondere Natriumhydroxid und/oder Natriumcarbonat. Die Fixierung kann beispielsweise durch Wärmeeinwirkung, wie durch Dämpfen des imprägnierten Fasermaterials bei einer Temperatur von z.B. 100 bis 120°C, vorzugsweise im Sattdampf, erfolgen. Gemäss dem sogenannten Kaltverweilverfahren wird der Farbstoff zusammen mit dem Alkali auf dem Foulard aufgebracht und danach durch mehrstündiges Lagern, z.B. 3 bis 40 Stunden, bei Raumtemperatur fixiert. Nach dem Fixieren werden die Färbungen oder Drucke gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden Mittels gründlich gespült.

Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch ein gutes Aufbauvermögen sowie gute Egalität aus. Die Fixiergrade sind hoch und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad klein, d.h. der Seifverlust gering ist. Die gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechteit und Reibechtheit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner konzentrierte, wässrige Formulierungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Reaktivfarbstoffs der oben angegebenen Formel (1) enthalten. Für die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) gelten hierbei die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen wässrigen Formulierungen 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% mindestens eines Reaktivfarbstoffs der Formel (1).

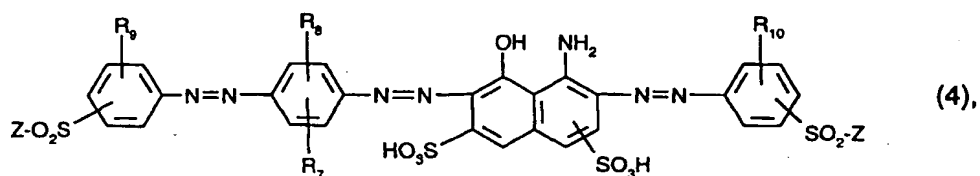
Die Formulierungen sind vorzugsweise auf einen pH-Wert von 3 bis 8, insbesondere 3 bis 7 und vorzugsweise 4 bis 7 gestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt mit einem Puffer, wie z.B. durch Zusatz eines Polyphosphats oder eines Hydrogen/Dihydrogenphosphat-Puffers. Als weitere Puffer seien Natrium- oder Kaliumacetat, Natrium- oder Kaliumoxalat und Natriumborat sowie deren Mischungen genannt.

Ferner können die Formulierungen noch eine die Wasserlöslichkeit des Farbstoffs verbessernde Komponente, wie z.B. ϵ -Caprolactam oder N-Methylpyrrolidon, enthalten. Diese Komponenten werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, verwendet.

Weiterhin können die Formulierungen eigenschaftsverbessernde Hilfsmittel, wie z.B. Tenside, schaumdämpfende Hilfsmittel, Frostschutzmittel oder das Pilz- und/oder Bakterienwachstum verhindernde Mittel, enthalten. Diese Hilfsmittel sind in der Regel in geringen Mengen, wie z.B. je ca. 1 bis 10 g/l, enthalten.

Die erfindungsgemässen Formulierungen sind über einen längeren Zeitraum lagerstabil, dünnflüssig und können insbesondere in den oben angegebenen Verfahren zum Färben verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Reaktivfarbstoffe der Formel

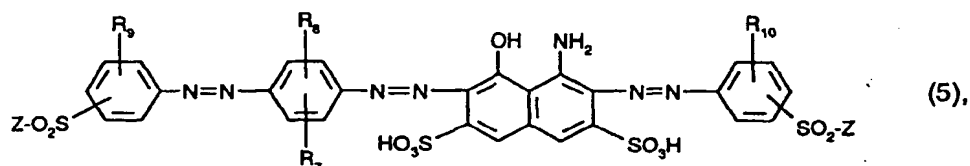


10
worin

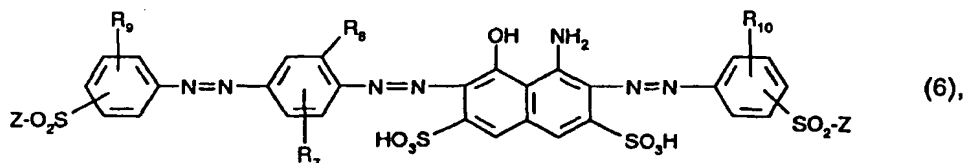
15 R_7 , R_8 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen bedeuten, R_8 durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy und Z Vinyl, β -Sulfatoäthyl, β -Chloräthyl oder β -Acetoxyäthyl ist.

20 R_7 , R_9 und R_{10} bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, wie z.B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Äthoxy, Isopropoxy, oder Halogen, wie z.B. Fluor, Brom oder insbesondere Chlor. Vorzugsweise bedeutet R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl. Vorzugsweise bedeuten R_9 und R_{10} je Wasserstoff.

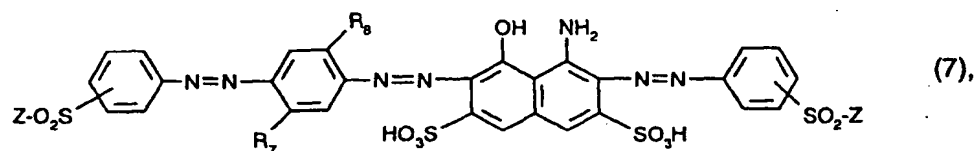
25 Bevorzugt sind ferner die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel



35 worin R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und Z die unter Formel (4) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben. Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel

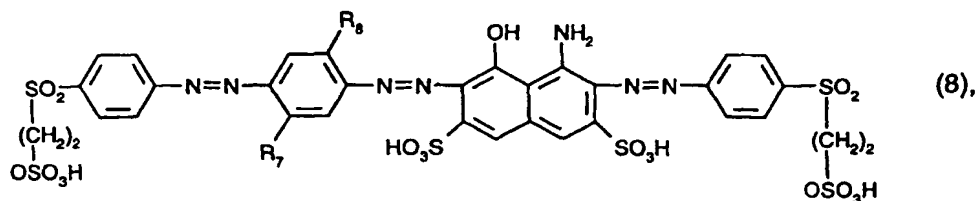


45 worin R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und Z die unter Formel (4) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben. Ganz besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (4), (5) und (6), worin R_9 und R_{10} Wasserstoff sind. Wichtig sind die Farbstoffe der Formel



55 worin R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, R_8 durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere β -Sulfatoäthoxy, und Z Vinyl, β -Chloräthyl oder β -Sulfatoäthyl ist.

Besonders wichtig sind Farbstoffe der Formel



10 worin R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, ist und R_8 ein durch Sulfato substituierter C_1 - C_4 -Alkoxyrest, insbesondere β -Sulfatoäthoxy, ist.

Ganz besonders wichtig ist der Farbstoff der Formel (8), worin R_7 Methyl und R_8 β -Sulfatoäthoxy ist.

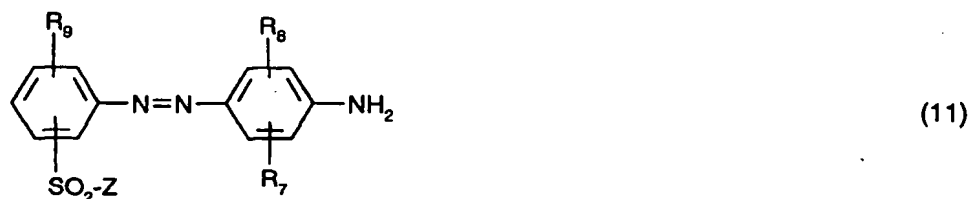
15 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (4), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man zuerst eine Verbindung der Formel



25 diazotiert und sauer auf eine Verbindung der Formel



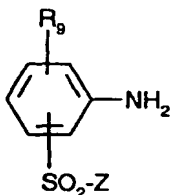
kuppelt, und anschliessend eine Verbindung der Formel



50 diazotiert und in alkalischem Medium auf die vorher gebildete Monoazoverbindung kuppelt, wobei R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} und Z die unter Formel (4) angegebenen Bedeutungen haben.

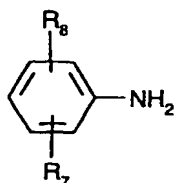
Die Verbindungen der Formeln (9), (10) und (11) sind an sich bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die Verbindung der Formel (11) wird erhalten, indem man eine Verbindung der Formel



(12)

diazotiert und auf eine Verbindung der Formel



(13)

kuppelt, wobei R_7 , R_8 , R_9 und Z in den Formeln (12) und (13) die unter Formel (4) angegebenen Bedeutungen haben.

Ein Beispiel für Verbindungen der Formeln (9) und (12) ist 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilin. Beispiele für Verbindungen der Formel (10) sind H-Säure und K-Säure.

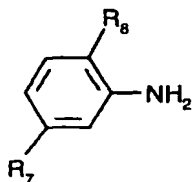
Beispiele für Verbindungen der Formel (13) sind 2-(β -Hydroxyäthoxy)-5-methylanilin und 2-(β -Sulfatoäthoxy)-5-methylanilin.

Die Diazotierung der Diazokomponenten bzw. der eine diazotierbare Aminogruppe enthaltenden Zwischenprodukte erfolgt in der Regel durch Einwirkung salpetriger Säure in wässrig-mineralsaurer Lösung bei tiefer Temperatur. Die Kupplung auf die Kupplungskomponente erfolgt bei stark sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten.

Die oben angegebenen Reaktivfarbstoffe der Formel (1) können analog dem Verfahren zur Herstellung der Reaktivfarbstoffe der Formel (4) erhalten werden.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) können auch in Mischungen untereinander oder in Mischungen mit anderen Reaktivfarbstoffen oder nicht-reaktiven Farbstoffen, z.B. Säurefarbstoffen oder Dispersionsfarbstoffen, zum Färben oder Bedrucken der genannten Fasermaterialien verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die Zwischenprodukte der Formel (13), worin R_8 Sulfatoalkoxy, insbesondere β -Sulfatoäthoxy ist. Bevorzugt sind Zwischenprodukte der Formel

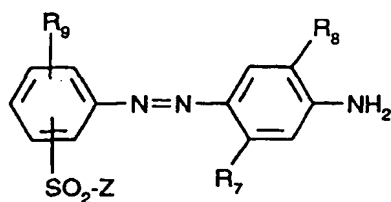


(14),

worin R_7 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und R_8 Sulfatoalkoxy, insbesondere β -Sulfatoäthoxy ist.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die Zwischenprodukte der Formel (11), worin R_7 , R_8 , R_9 und Z die unter Formel (4) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Bevorzugt sind Zwischenprodukte der Formel



(15).

worin R_7 , R_8 , R_9 und Z die angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben. Insbesondere bedeutet R_9 in Formel (15) Wasserstoff. Vorzugsweise ist der Rest $-SO_2-Z$ in para-Stellung zur Azogruppe gebunden.

In den erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffen der Formel (4) vorhandene Sulfogruppen können generell sowohl als freie Säure ($-SO_3H$) als auch in einer beliebigen Salzform, z.B. als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins wie etwa dem Natrium-, Kalium-, Lithium- oder Ammoniumsalz, dem Salz des Triethanolamins oder dem Mischsalz zweier oder mehrerer verschiedener Kationen, z.B. als Na/Li -, Na/NH_4 - oder $Na/Li/NH_4$ -Mischsalz, vorliegen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, wie Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethanen, und insbesondere cellulosehaltiger Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürlichen Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose, z.B. Viscose, ferner Modalfasern und deren Mischungen mit Baumwolle. Die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyamidfasern, oder insbesondere Polyesterfasern.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulard-Färbeverfahren. Besondere Eignung finden die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) für das weiter oben angegebene erfindungsgemässe Verfahren zum Färben oder Bedrucken sowie für die erfindungsgemässen konzentrierten, wässrigen Formulierungen.

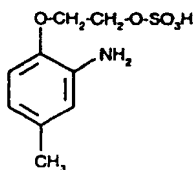
Die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) zeichnen sich durch hohe Reaktivität, gutes Fixiervermögen und ein sehr gutes Aufbauvermögen aus. Sie können daher nach dem Ausziehfarbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern beim Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die Reaktivfarbstoffe der Formel (4) eignen sich auch besonders zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z. B. von Wolle oder Seide oder von Mischgeweben, die Wolle oder Seide enthalten.

Die mit den erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffen der Formel (4) hergestellten Färbungen und Drucke besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Ueberfärbe- und Schweisseechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechteit und Reibechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

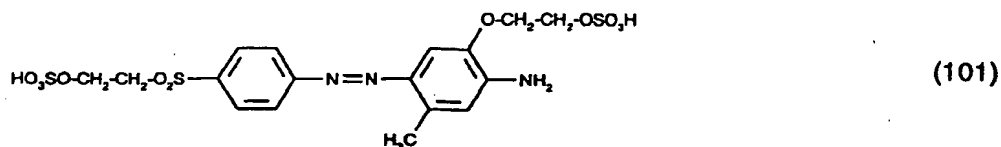
Beispiel 1:

Herstellung des 1. Teilchromophors: 588,5 Teile Schwefelsäure (100%) werden vorgelegt und 167,2 Teile 2-(β -Hydroxyäthoxy)-5-methylanilin so zugegeben, dass die Temperatur $30^\circ C$ nicht übersteigt. Anschliessend wird bei $30^\circ C$ während 4 Stunden nachgerührt und dann langsam auf eine Eis/Wasser-Mischung ausgetragen. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (100) entspricht



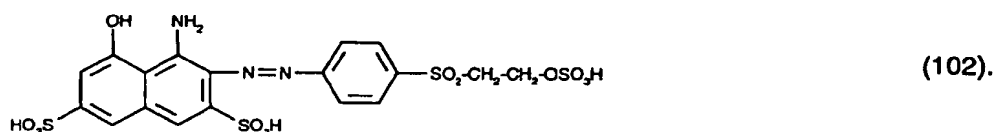
(100).

120 Teile 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilin werden in 225 Teilen Wasser angeschlämmt, mit 52,5 Teilen 30%-iger NaOH-Lösung gelöst, in 450 Teile Eis eingetragen und mit 103 Teilen 32%-iger Salzsäure versetzt. Anschliessend werden 104 Teile Natriumnitritlösung (4N) innerhalb von 30 Minuten bei 0 bis 5°C zugetropft und 15 Minuten gerührt. Die erhaltene Diazosuspension wird wie folgt auf die Verbindung der Formel (100) gekuppelt: 99,0 Teile der Verbindung der Formel (100) werden mit 500 Teilen Wasser angeschlämmt und mit 30%-iger NaOH-Lösung auf pH-Wert 5 gestellt, wobei die Temperatur auf 0 bis 5°C gehalten wird. Die Diazosuspension wird zugegeben und der pH mit NaOH (2N) auf den Wert 5 gestellt. Man erhält in guter Ausbeute den Farbstoff der in Form der freien Säure der Formel

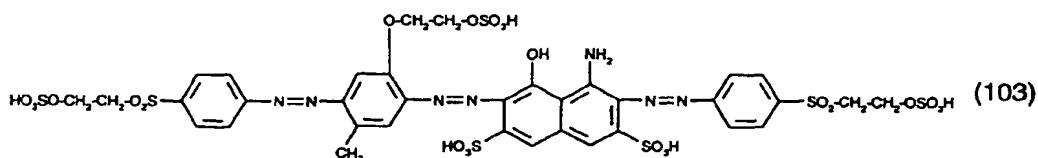


entspricht. Der Farbstoff der Formel (101) kann als Kaliumsalz abgeschieden werden.

Herstellung des 2. Teilchromophors: 15 Teile 4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)-anilin werden in 75 Teilen Wasser angeschlämmt, mit 6,7 Teilen 30%-iger NaOH-Lösung gelöst, in 30 Teile Eis eingetragen und mit 14 Teilen 32%-iger Salzsäure versetzt. Anschliessend werden 13,2 Teile Natriumnitritlösung (4N) innerhalb von 45 Minuten bei 10°C zugetropft und 15 Minuten gerührt. Die erhaltene Diazosuspension wird wie folgt auf H-Säure gekuppelt: 16,0 Teile H-Säure werden in 55 Teilen Wasser angeschlämmt und innerhalb von 10 Minuten zu der Diazosuspension zulaufen gelassen. Bei 10 bis 15°C wird während 3 Stunden weitergerührt. Man erhält die Monoazosuspension des Farbstoffes, der in Form der freien Säure der Formel (102) entspricht



Herstellung des Farbstoffes der Formel



aus den beiden Teilchromophoren (101) und (102):

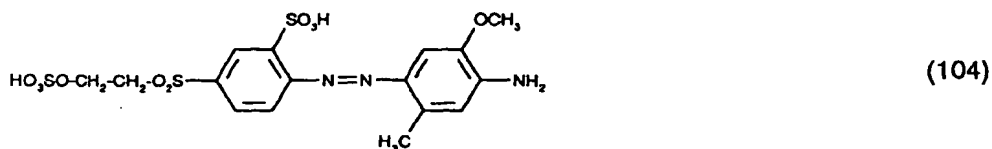
28,3 Teile der Verbindung der Formel (101) werden in 200 Teilen Wasser angeschlämmt und mit 11 Teilen 32%-iger Salzsäure versetzt und auf 30°C erwärmt. Anschliessend werden 13,2 Teile Natriumnitritlösung (4N) innerhalb von 45 Minuten bei 30°C zudosiert. Zu dieser Diazosuspension lässt man die erhaltene Monoazosuspension des Farbstoffes der Formel (102) zulaufen, wobei der pH mit NaOH (2N) auf 7,5 gestellt wird. Man lässt noch einige Stunden nachrühren. Anschliessend wird das Produkt mittels Umkehrosmose entsalzt und gefriergetrocknet. Man erhält den Farbstoff der in Form der freien Säure der Formel (103) entspricht und der Baumwolle in olivgrünen Farbtönen färbt.

Beispiel 2:

Herstellung des 1. Teilchromophors: 41 Teile 2-Sulfo-4-(β -Sulfatoäthylsulfonyl)anilin werden in 80 Teilen Wasser und 50 Teilen Eis angeschlämmt, und es werden bei einer Temperatur von ca. 15°C 25 Teile 32%-iger Salzsäure zulaufen gelassen. Anschliessend werden 29 Teile einer 28%-igen Natriumnitritlösung innerhalb von 40 Minuten bei ca. 25°C zugetropft und die Reaktionsmischung wird nachgerührt.

Die erhaltene Diazosuspension wird wie folgt auf 3-Amino-4-methoxytoluol gekuppelt: 15 Teile 3-Amino-4-me-

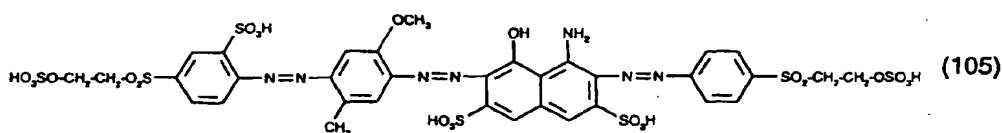
thoxytoluol werden mit 100 Teilen Wasser angeschlämmt und die Mischung wird auf einen pH-Wert von 4 gestellt. Die wie oben angegeben erhältliche Diazosuspension wird zugegeben und der pH mit NaOH (2N) auf den Wert 4 gestellt. Man erhält den Farbstoff der in Form der freien Säure der Formel



entspricht. Der Farbstoff der Formel (104) kann als Kaliumsalz abgeschieden werden.

Herstellung des 2. Teichromophors: Die Herstellung des Farbstoffs der Formel (102) kann wie in Beispiel 1 angegeben erfolgen.

Herstellung des Farbstoffes der Formel



26 Teile der Verbindung der Formel (104) werden in 300 Teilen Wasser angeschlämmt und es werden bei einer Temperatur von 20°C 13 Teile einer 28%-igen Natriumnitritlösung zudosiert und innerhalb von einer Stunde 10 Teile 32%-iger Salzsäure zulaufen gelassen. Anschliessend wird nachgerührt.

Die Temperatur der Monoazosuspension des Farbstoffes der Formel (102) wird durch Zugabe von Eis auf 0°C eingestellt und der pH durch Zugabe einer Dinatriumhydrogenphosphatlösung und NaOH (30%) auf einen Wert von 7,5 gestellt. Man lässt innerhalb von einer Stunde die wie oben angegeben erhaltene Diazosuspension unter Konstanthaltung des angegebenen pH-Wertes zulaufen und rührt noch einige Stunden bei pH 7,5 nach. Anschliessend wird das Produkt mittels Umkehrosmose entsalzt und gefriergetrocknet. Man erhält den Farbstoff der in Form der freien Säure der Formel (105) entspricht und der Baumwolle in olivgrünen Farbtönen färbt.

Färbvorschrift I

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung, die pro Liter 53 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 40°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxid und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbvorschrift II

1 Teil des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Reaktivfarbstoffes wird in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 600 Teile einer Lösung, die pro Liter 30 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 60°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten werden 10 g pro Liter kalziniertes Soda zugegeben. Es wird weitere 45 Minute bei 60°C gefärbt und danach die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbvorschrift III

5 Teile des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 Teile einer Lösung, die pro Liter 15 ml Natriumhydroxyd (36°bé) und 70 ml Wasserglas (38°bé) enthält. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe foulardiert, so dass es um 70% seines Gewichts zunimmt, und dann auf eine Kaule aufgewickelt. Das Baumwollgewebe wird so während 10 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbvorschrift IV

5 Teile des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden unter Zusatz von 0,1 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium, 6 Teilen Natriumchlorid und einem Teil Soda in 100 Teilen Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichts zunimmt. Dann dämpft man die Färbung während 90 Sekunden bei 100 bis 102°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%igen kochenden Lösung eines nichtionogenen Waschmittels, spült und trocknet.

Färbvorschrift V

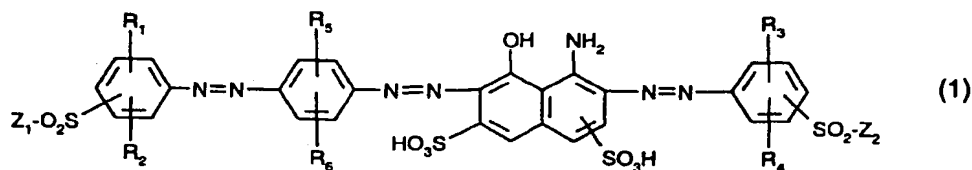
5 Teile des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden unter Zusatz von 0,5 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 100 Teilen Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichts zunimmt, und dann getrocknet. Dann imprägniert man das Gewebe mit einer 25°C warmen Lösung, die pro Liter 15 ml Natriumhydroxyd (36°bé) und 250 g Natriumchlorid enthält, quetscht auf 75% Gewichtszunahme ab, dämpft die Färbung während 60 Sekunden bei 100 bis 102°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%igen kochenden Lösung eines nichtionogenen Waschmittels, spült und trocknet.

Druckvorschrift

3 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Reaktivfarbstoffes werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdünnung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginatverdünnung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

Patentansprüche

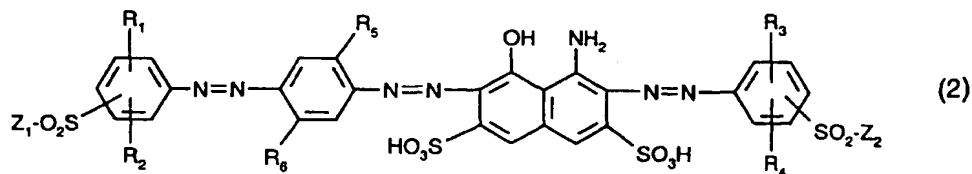
- Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy und Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Vinyl oder den Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeuten und U eine Abgangsgruppe ist.

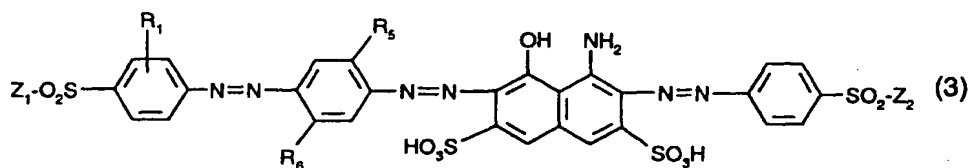
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivfarbstoff der Formel (1) einen Reaktivfarbstoff der Formel



10 verwendet, worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, Z₁ und Z₂ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

- 15
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Wasserstoff oder Sulfo ist und R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff sind.
 - 20
 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Sulfo ist und R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff sind.
 - 25
 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R₅ und R₆ unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy sind.
 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R₅ und R₆ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy sind.
 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass U eine Gruppe der Formel -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂, insbesondere -OSO₃H, ist.
 8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivfarbstoff der Formel (1) einen Reaktivfarbstoff der Formel



verwendet, worin

45 R₁ Wasserstoff oder Sulfo,

R₅ gegebenenfalls im Alkylteil durch Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkoxy,

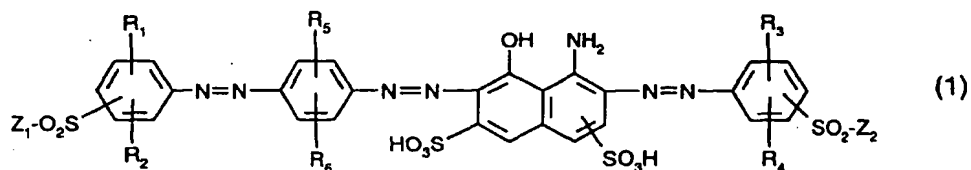
R₆ C₁-C₄-Alkyl,

Z₁ und Z₂ unabhängig voneinander Vinyl oder den Rest -CH₂-CH₂-U bedeuten und U ein Rest -OSO₃H ist.

- 50
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das cellulosehaltige Faser-material nach dem Ausziehverfahren oder dem Foulard-Färbeverfahren färbt.
 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das cellulosehaltige Faser-material nach dem Foulard-Färbeverfahren färbt.
 - 55
 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das cellulosehaltige Faser-material nach dem Ausziehverfahren bei einer Temperatur von 20 bis 105 °C, insbesondere 40 bis 80 °C, und einem Flottenverhältnis von 1:2 bis 1:60, insbesondere 1:5 bis 1:20, färbt.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem cellulosehaltigen Fasermaterial um Baumwolle handelt.

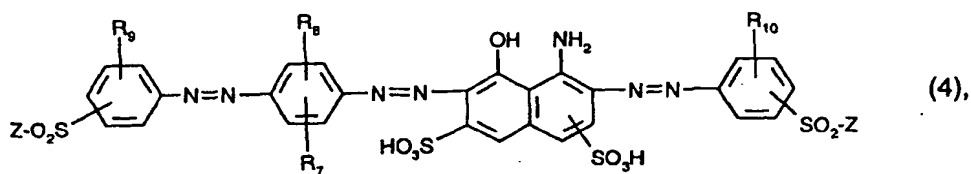
13. Konzentrierte, wässrige Formulierungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Reaktivfarbstoffs der Formel



enthalten, worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido oder gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxyl, Sulfato oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy und Z_1 und Z_2 unabhängig voneinander Vinyl oder den Rest $-CH_2-CH_2-U$ bedeuten und U eine Abgangsgruppe ist.

14. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin

R_7 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen bedeuten, R_8 durch Hydroxy oder Sulfato substituiertes C_1 - C_4 -Alkoxy und Z Vinyl, β -Sulfatoäthyl, β -Chloräthyl oder β -Acetoxyäthyl ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 0547

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 292 825 A (BAYER AG) 30. November 1988 * Ansprüche; Beispiele 43,44 * -----	1-14	C09B62/513 D06P1/384
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C09B D06P
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Oktober 1998	
		Prüfer Ginoux, C	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (Rev.03)